

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-36425

(43)公開日 平成5年(1993)2月12日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 M 8/02	B	9062-4K		
C 25 D 3/12		8414-4K		
	5/48	6919-4K		
	7/00	G 6919-4K		
H 01 M 8/12		9062-4K		

審査請求 未請求 請求項の数3(全4頁)

(21)出願番号	特願平3-38935	(71)出願人	000003687 東京電力株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番3号
(22)出願日	平成3年(1991)2月12日	(72)発明者	梅村 文夫 東京都調布市西つつじヶ丘二丁目4番1号 東京電力株式会社技術研究所内
		(74)代理人	弁理士 村田 幸雄

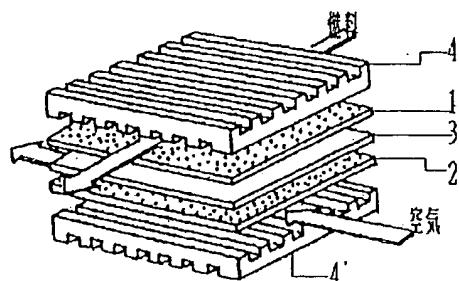
(54)【発明の名称】 固体電解質型燃料電池用合金セパレータ及びその製造

方法

(57)【要約】

【目的】本発明は、電気伝導性及び耐久性の優れた固体電解質型燃料電池用合金セパレータを低成本で供給する。

【構成】固体電解質と燃料極と空気極と、そしてセパレータとを備えてなる固体電解質型燃料電池に使用される合金セパレータにおいて、セパレータを耐熱合金で構成し、かつ該セパレータの燃料極面側にはNiメッキ層を、また空気極面側にはLaCrO<sub>3</sub>層を湿式メッキ法を用いて設ける。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質と燃料極と空気極と、そしてセバレータとを備えてなる固体電解質型燃料電池のセバレータにおいて、セバレータを耐熱合金で構成し、かつ該セバレータの燃料極面側にはニッケルメッキ層を、また空気極面側には $\text{LaCrO}_3$ 系メッキ層を湿式メッキ処理で設けてなることを特徴とする固体電解質型燃料電池用合金セバレータ。

【請求項2】 メッキ層の厚さが3~30μmであることを特徴とする請求項1記載の固体電解質型燃料電池用合金セバレータ。

【請求項3】 固体電解質と燃料極と空気極と、そしてセバレータとを備えてなる固体電解質型燃料電池のセバレータの製造方法において、セバレータを耐熱合金で構成し、かつ該セバレータの燃料極面側に湿式メッキ法でニッケルメッキ層を設け、また空気極面側には湿式法で電析させた $\text{LaCrO}_3$ 系メッキ層を酸化処理して $\text{LaCrO}_3$ 系メッキ層を設けてセバレータを製造することを特徴とする固体電解質型燃料電池用合金セバレータの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は固体電解質型燃料電池、特に改善された固体電解質型燃料電池用合金セバレータ及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、水素のように酸化され易いガスと、酸素のように酸化力のあるガスとを電気化学的反応プロセスを経て反応させることにより、直流電力を得るようにした各種燃料電池が開発されており、そのうちの一つにイオン性電気伝導を示す固体電解質を用いる固体電解質型燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell)がある。該電池は、白金等の高価な貴金属触媒を必要とせず、エネルギー変換効率が高く、石炭化ガス等の低質燃料も使用できるなどの有利性がある。また、該電池は固体のみで構成されているため、他のリソース電解質型燃料電池や熔融炭酸塩型燃料電池のように液体電解質を扱う不利点がなく、かつ800~1000°Cの高い作動温度であるためこの発熱を利用できるなどの利点がある。

【0003】 該固体電解質型燃料電池には、平板型や円筒型のものがあり、例えば平板型の固体電解質型燃料電池の構成は、その単電池が図1に示すごとく、固体電解質(例えば $\text{ZrO}_2$ )板3を一対の燃料極1と空気極2で挟持し、更にこれらを一対の多数の長溝付きセバレータ4、4'で挟持してなり、そしてこれら単電池は直列に接続されて集合電池とされ、実用的な電力の供給を可能化する。 そしてこれら各単位電池は、単位電池間で上記直列接続のための電気的な接続機能と各電極板への反応ガス(燃料ガス及び空気)の供給通路を形成する機

10

20

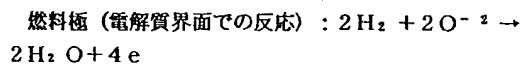
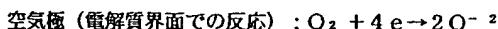
30

40

50

能とを兼ね備えた導電性のセバレータ4を介して積層されている。

【0004】 一般に、電解質板3は電解質の安定化ジルコニア等の焼結体であり、燃料極(アノード)1はニッケル多孔質焼結体よりなり、空気極(カソード)2はペロブスカイト酸化物焼結体を主体とするものであって、燃料極1とセバレータ4との間に燃料である水素が導入され、また空気極2とセバレータ4'との間に酸素、空気等が導入され、下記反応により、起電力が生成する。



【0005】 セバレータ4、4'は通常、セラミックあるいは耐熱合金で構成され、互いに直交して設けられ、該セバレータ4、4'の対向面には多数の長溝からなる燃料又は空気の通路が形成され、それらに燃料又は空気が分流供給される。セバレータ4、4'の材質としては、 $\text{LaCrO}_3$ 、Mg添加 $\text{LaCrO}_3$ 、Sr添加 $\text{LaCrO}_3$ 等の $\text{LaCrO}_3$ 系セラミックあるいは例えれば、Fe-Cr系、Fe-Cr-Ni系、Ni-Cr系、Ni-Cr-Mo系、Fe-Al系、Fe-Cr-Al系等の耐熱合金の使用が試みられている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 上記セバレータは、前述のごとく単位電池間で電気的な接続機能と各電極板への燃料及び空気の供給通路を形成する機能を備える必要から、良電気導性が要求され、また空気と燃料ガスとの混合を阻止することが要求されている。しかしながら、前記耐熱合金セバレータは、1000°C付近の高温で使用されるため、空気極側では母金属(鉄、ニッケル等)を主体とする酸化物と共に合金元素を主体とする酸化物膜( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 等)の両方が形成される。また燃料側には合金元素を主体とする酸化物( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 等)の膜が形成される。その結果電気導性が低下し、単位電池間の電気的な接続機能が損なわれてしまう。また、空気極側では厚い皮膜が形成されるためにセル(空気極/電解質/燃料極)を破壊してしまう。

【0007】 そこで、これら膜の形成を阻止して電気導性の低下を回避するため、溶射法やスラリーコーティング法等により、 $\text{LaCrO}_3$ 系、 $\text{LaMnO}_3$ 系、 $\text{LaCoO}_3$ 系のコーティングを施すことが検討されたが、これらの方法では緻密な膜の形成が困難であり、セバレータの酸化防止にはあまり役立たなかった。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者は上記セバレータの電気的な接続機能の低下を阻止すべく、研究の結果、セバレータにある種の金属又は金属酸化物を湿式メッキすることにより、セバレータの酸化防止に役立ち、かつ電気的な接続機能の低下も阻止できることを見いだ

3

した。すなわち本発明は、固体電解質と燃料極と空気極と、そしてセバレータからなる固体電解質型燃料電池のセバレータにおいて、セバレータ4、4'を耐熱合金で構成し、かつ該セバレータの燃料極1面側にはニッケルメッキ層4aを、また空気極2面側にはLaCrO<sub>3</sub>系メッキ層4bを湿式法を適用することにより設けてなることを特徴とする固体電解質型燃料電池用合金セバレータ、及び固体電解質と燃料極と空気極と、そしてセバレータとを備えてなる固体電解質型燃料電池のセバレータの製造方法において、セバレータを耐熱合金で構成し、かつ該セバレータの燃料極面側に湿式メッキ法でニッケルメッキ層を設け、また空気極面側には湿式法で電析させたLaCr系メッキ層を酸化処理してLaCrO<sub>3</sub>系メッキ層を設けてセバレータを製造することを特徴とする固体電解質型燃料電池用合金セバレータの製造方法である。

【0009】本発明において、耐熱合金としては、Fe-Cr系、Fe-Cr-Ni系、Ni-Cr系、Ni-Cr-Mo系、Fe-Al系又はFe-Cr-Al系等が挙げられる。メッキ層として、燃料極1面側にNiメッキ層4aを施した理由は、耐熱合金元素が酸化され、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の高抵抗皮膜が形成されないようにするためであり、また空気極2面側にLaCrO<sub>3</sub>層4bを形成させた理由は、LaCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は電気伝導性が良好で、かつ耐酸化性にも優れ、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の高抵抗皮膜の形成を防止するからである。

【0010】上記本発明において、メッキ層の厚さは3~30μmが好ましく、そのメッキ法は湿式電気メッキ法により燃料極側にはニッケルメッキを形成する。また空気極側のLaCrO<sub>3</sub>層はLaCrメッキを施した後に実運転酸化処理を行うことにより形成することができる。メッキ層の厚さが3μmより薄いと、酸化防止の効果が薄く、また30μmを越えると電気抵抗が増大することになる。よって厚さは3~30μmで、電気的な接続機能の低下を充分に阻止することができる。

【0011】なお、上記ニッケルメッキの代わりにコバルトメッキを施しても良結果が得られる。LaCrO<sub>3</sub>系としては、LaCrO<sub>3</sub>のほか、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・MgO・Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SrO・Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等が好ましく、同様に湿式メッキ法で形成できる。

【0012】セバレータの断面構造としては、例えば図2の(A)に示すとき、燃料極面側と空気極面側の各長溝を表裏に設けてなる一体型、また図2の(B)に図示するとき、燃料極側部材と空気極側部材の中間に耐熱合金をサンドwichで挟持した3分割型、さらに図2(C)に示す燃料極面側薄板と、空気極面側薄板とで構成する2分割型等が挙げられる。なお、図中4aはN

4

iメッキ層、4bはLaCrO<sub>3</sub>メッキ層を表す。

#### 【0013】

【実施例】以下に本発明を実施例によって詳細に説明する。合金セバレータとして、Ni-Cr-Mo合金を使用し、燃料極側の面にNi層を、空気極側の面にLaCrO<sub>3</sub>層を被覆した。Ni層は、硫酸ニッケル(NiSO<sub>4</sub>・6H<sub>2</sub>O)浴を用い、2~10A/dm<sup>2</sup>の電流密度で、厚さ20~30μmに電析させた。LaCrO<sub>3</sub>層は[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>+La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]浴を用い、定電位(-2.0V~-1.5V vs SCE)電析で、La/Crモル比1の数μmの厚さの皮膜を形成した後、700℃~1000℃の空気中酸化処理でLaCrO<sub>3</sub>層にした。

【0014】こうして得られた合金セバレータを固体電解質型燃料電池に使用したときの出力特性の経時変化を図3に示した。また同図にはメッキ層を設けていない合金セバレータを使用したときの出力特性の経時変化も示した。同図からみて、メッキを施していない合金セバレータを使用した場合に比較して、本実施例のメッキ処理をした合金セバレータの場合のほうが、長時間運転による性能低下の程度が少ないことが解る。運転後の合金セバレータを観察すると、実施例のメッキ処理したセバレータはあまり変化していないが、無処理のものには厚い酸化皮膜が形成されていた。実施例のメッキ処理材の性能低下が少ない理由は、酸化膜の形成が抑制され、電気抵抗の増加が少なかったためである。

#### 【0015】

【発明の効果】上述のとおり、本発明の合金セバレータは低コストで電気的な接続機能の低下のないものであり、該セバレータを有する固体電解質型燃料電池は連続使用による性能低下のない優れものとなる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】固体電解質型燃料電池の単電池の分解斜視説明図。

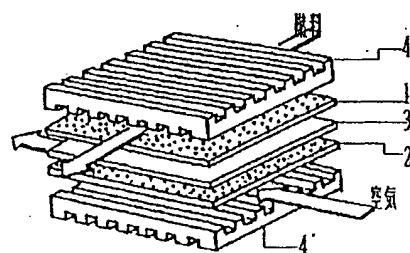
【図2】本発明実施例の平板型固体電解質型燃料電池の各種セバレータの断面構造図。

【図3】実施例の合金セバレータ及びメッキ処理を施していない合金セバレータを固体電解質型燃料電池に使用したときの出力特性の経時変化を示すグラフ図。

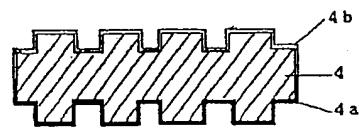
#### 【符号の説明】

- 1: 燃料極,
- 2: 空気極,
- 3: 固体電解質板,
- 4, 4': セバレータ,
- 4a: Niメッキ層,
- 4b: LaCrO<sub>3</sub>メッキ層

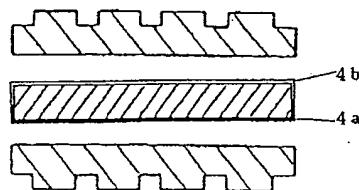
【図1】



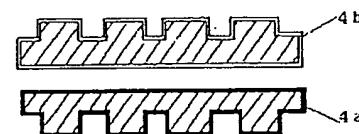
【図2】



(A) 一体型



(B) 3分割型



(C) 2分割型

【図3】

